

Entwicklung von Methoden zur Analyse von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Stefan Schlomski
aus Minden/Westfalen

Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Bächmann
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. J. Lindner
Tag der Einreichung:	14. März 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	22. Mai 2000

Darmstadt 2000

D17

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. K. Bächmann in der Zeit von Oktober 1995 bis Dezember 1999 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Bächmann möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas und seiner steten Diskussionsbereitschaft danken.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders hervorheben möchte ich dabei die fachliche und persönliche Zusammenarbeit mit Burkhard Kusserow und Matthias Kibler.

Mein Dank geht auch an die Herren Heine und Thoran aus der Chemikalienausgabe, Herrn Schippner vom Technischen Dienst und Herrn Jung aus der Werkstatt.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei Herrn Fehlinger und Herrn Koch von der HLfU und Frau Ullitzsch von der Fa. Merck für die freundliche und schnelle Bereitstellung der benötigten Daten.

Im Rahmen des TFS-Forschungsprojektes möchte ich den Mitgliedern der QS-Gruppe Carbonylverbindungen für die gute Zusammenarbeit danken. Dies sind Frau Jana Slemr und Maurice Habram (IFU Garmisch), John Dippell (ZUF Frankfurt) und Ezio Bolzaccini (Universität Mailand) sowie Herrn Prof. Mohnen in seiner Aufgabe als QS-Manager.

An der BUGH Wuppertal war Ralf Kurtenbach der wichtigste Ansprechpartner für mich. Vielen Dank an Jutta Loerzer für die Erfüllung meiner zeitaufwendigen Datenwünsche und an Björn Klotz und Sören Sörensen für die gemeinsamen Messungen an der Smogkammer sowie an Herrn Ion Barnes und Harald Geiger.

Vielen Dank auch an alle Kolleginnen und Kollegen der Feldmeßkampagne BERLIOZ, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Einzeln nennen möchte ich Andreas Hofzumahaus, Frank Holland, Stephan Konrad, Djuro Mihelcic, Herrn Werner Petz, Thomas Schmitz, Herrn Andreas Volz-Thomas, (FZ Jülich), Andreas Geyer (IUP Heidelberg), Axel Boddenberg (BUGH Wuppertal) sowie Dirk Grossmann (MPI Mainz) für die freundliche Aufnahme in den Meßcontainer. Außerdem der Stationsbesatzung der BUGH Wuppertal für die Durchführung der Probenahme in Menz.

Danke sagen möchte ich an meine Eltern, Familie und Freunde; für Rückhalt, Motivation, Unterstützung usw.

Danke an Margit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	2
3	Grundlagen - Analytik von gasförmigen Carbonylverbindungen	3
3.1	Probenahme mit Derivatisierung	4
3.1.1	<i>Beschichtete Adsorbentien und Festphasen</i>	4
3.1.2	<i>Gaswaschflaschen</i>	7
3.1.3	<i>Diffusionssammler</i>	8
3.1.4	<i>Andere Flüssigphasensammler</i>	10
3.1.5	<i>Passivsammler</i>	11
3.2	Probenahme ohne Derivatisierung	12
3.2.1	<i>Adsorbentien</i>	12
3.2.2	<i>Kryoanreicherung</i>	13
3.3	Interferenzen	14
3.3.1	<i>Ozon</i>	14
3.3.2	<i>Stickstoffdioxid</i>	16
3.3.3	<i>Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase</i>	17
3.4	Analysetechniken	19
3.4.1	<i>In-situ-Meßverfahren</i>	19
3.4.2	<i>Chromatographische Trennverfahren</i>	19
3.4.2.1	Flüssigchromatographie	19
3.4.2.2	Gaschromatographie	20
3.5	Kalibrierung	22
3.5.1	<i>Flüssigphasenkalibrierung</i>	22
3.5.2	<i>Gasphasenkalibrierung</i>	22
4	Grundlagen - Atmosphärenchemie gasförmiger Carbonylverbindungen	25
4.1	Quellen gasförmiger Aldehyde und Ketone	26
4.1.1	<i>Primär anthropogene Quellen</i>	27
4.1.2	<i>Primär biogene Quellen</i>	29
4.1.3	<i>Photochemische Bildungsprozesse</i>	32
4.1.3.1	Reaktionen mit dem OH-Radikal	32
4.1.3.2	Reaktionen mit dem NO ₃ -Radikal	36
4.1.3.3	Reaktionen mit Ozon	37

4.2	Senken gasförmiger Aldehyde und Ketone	39
4.2.1	<i>Photolyse</i>	42
4.2.2	<i>Atmosphärenchemische Abbaureaktionen</i>	43
4.2.2.1	Abbau durch OH-Radikale	43
4.2.2.2	Abbau durch NO ₃ -Radikale und Ozon	44
4.3	Atmosphärische Messungen von Aldehyden und Ketonen	45
4.4	Carbonylverbindungen und troposphärisches Ozon	49
5	Experimenteller Teil	53
5.1	Geräte und Chemikalien	53
5.2	Verfahrenshinweise	55
5.2.1	<i>Flüssigphasenderivatisierung</i>	55
5.2.2	<i>Kartuschenbelegung</i>	55
5.2.3	<i>Probenahme</i>	55
5.2.4	<i>Probenvorbereitung und Analyse</i>	56
5.3	Durchführung der Feldexperimente	57
5.3.1	<i>Labormessungen an der BUGH Wuppertal</i>	57
5.3.2	<i>Feldmessungen an der TU Darmstadt und im Citytunnel</i>	58
5.3.3	<i>Feldmeßkampagne BERLIOZ</i>	59
6	Ergebnisse - analytische Methodenentwicklung	62
6.1	Derivatisierung und gaschromatographische Analyse	62
6.1.1	<i>Reaktion mit PFBHA/Identifizierung</i>	62
6.1.2	<i>Probenvorbereitung</i>	64
6.1.3	<i>Injektion großer Probevolumina</i>	66
6.2	MS-Messungen	70
6.3	Probenahme mit PFBHA-Kartuschen	73
6.3.1	<i>Validierung I - Identifizierung</i>	73
6.3.2	<i>Validierung II - Blindwerte</i>	75
6.3.3	<i>Validierung III - Sammeleffizienz</i>	77
6.3.4	<i>Validierung IV - Reproduzierbarkeit</i>	78
6.3.5	<i>Validierung V - Einfluß von Ozon</i>	79
6.3.5.1	Ozonsensitivität von PFBHA-Kartuschen	79
6.3.5.2	Entwicklung Ozonabscheider	84
6.3.5.3	Validierung Ozonabscheider	87
6.3.6	<i>Validierung VI - Lagerfähigkeit</i>	88
6.4	Kalibrierung	89

6.5	Qualitätssicherung	91
6.5.1	<i>QS-Maßnahme I - IFU Garmisch-Partenkirchen 6/98</i>	91
6.5.2	<i>QS-Maßnahme II - BERLIOZ-Lotharhof 7/98</i>	94
6.5.3	<i>QS-Maßnahme III - BUGH Wuppertal 4/99</i>	95
7	Ergebnisse - atmosphärenchemische Untersuchungen	99
7.1	Labormessungen an der BUGH Wuppertal	99
7.1.1	<i>OH-Abbau von α-Pinen</i>	99
7.1.2	<i>OH-Abbau von Toluol</i>	101
7.1.3	<i>OH-Abbau von Dodecan</i>	103
7.2	Emissionsmessungen DA-Citytunnel	105
7.3	Feldmessungen an der TU Darmstadt	107
7.3.1	<i>Tagesprofil I - 16-17.10.98</i>	106
7.3.2	<i>Tagesprofil II - 12-13.3.99</i>	116
7.3.3	<i>Tagesprofil III - 27-28.5.99</i>	117
7.3.4	<i>Tagesprofil IV - 26-27.7.99</i>	121
7.3.5	<i>Gemeinsame Betrachtung</i>	125
7.4	Feldmeßkampagne BERLIOZ	127
7.4.1	<i>Meteorologie und Standardparameter</i>	129
7.4.2	<i>Tagesprofile - Carbonylverbindungen & Kohlenwasserstoffe</i>	131
7.4.3	<i>Untersuchung photochemischer Quellprozesse</i>	132
7.4.4	<i>Edukt-Produkt-Relationen I</i>	134
7.4.5	<i>Edukt-Produkt-Relationen II</i>	136
7.4.6	<i>Edukt-Produkt-Relationen III</i>	138
7.4.7	<i>Bilanzierung - Carbonylverbindungen & Kohlenwasserstoffe</i>	141
7.4.8	<i>Schlußbetrachtung</i>	143
8	Zusammenfassung	144
9	Literatur	146
10	Anhang	155